

de1519376/pn

L19 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT

ACCESSION NUMBER: 1973-34947U [25] WPINDEX

TITLE: Self-polishing wax dispersions - from polyethylene oxidn  
prods partly saponified with mixed metal cpds.

DERWENT CLASS: A82 G02

PATENT ASSIGNEE(S): (SCOV) VEBA-CHEMIE AG

COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG MAIN IPC
DE 1519376	B		(197325)*		<--
DE 1519376	A	19700506	(198423)		<--

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1965-1519376 19650327; DE 1965-S306796  
19650327

INT. PATENT CLASSIF.: C09G001-04

AN CA79(16):93712c  
TI Self-polishing polyethylene wax dispersions  
AU Schmitt, Karl; Gude, Fritz; Klimpel, Erwin  
CS Veba-Chemie A.-G.  
SO Ger. 3 pp.  
PI DE 1519376 14 Jun 1973  
AI DE 65-1519376 27 Mar 1965  
IC C09G -  
SC 45-4 (Fats and Waxes)  
SX 42  
DT P  
CO GWXXAW  
PY 1973  
LA Ger  
AN CA79(16):93712c  
AB Polyethylene (I) 9002-88-4 of mol. wt. 500-6000 was oxidized and then partially saponified with NaOH and CaOH to give a product that was emulsified to give the title dispersions. Thus, 1 paraffin of mol. wt. 1200 was oxidized with air at 140.deg. in the presence of Zn stearate to an acid no. of 38; the oxidn. product was neutralized at 130.deg. with water-suspended CaOH to an acid no. of 28 and to an acid no. of 18 by addn. of 30% aq. NaOH. The neutralization product was melted with poly(ethylene oxide) and the melt at 105.deg. mixed in water at 98.deg. to give a emulsion of Ford Cup (diam. of nozzle 8 min) viscosity 20 sec.

(51)

Int. Cl.

C 09 g. 1/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 22 h2. 1/04

(62)

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

(41)

## Auslegeschrift 1519376

Aktenzeichen: P 15 19 376.7-43 (Sch 36796)

Anmeldetag: 27. März 1965

Offenlegungstag: 6. Mai 1970

Auslegungstag: 14. Juni 1973

Ausstellungspriorität: -

(30)

Unionspriorität

(42)

Datum: -

(43)

Land: -

(11)

Aktenzeichen: -

(51)

Bezeichnung

Selbstglanzdispersion

(61)

Zusatz zu: -

(62)

Ausscheidung aus: -

(71)

Anmelder:

Veba-Chemie AG, 4660 Gelsenkirchen-Buer

Vertreter: -

(72)

Als Erfinder benannt:

Schmitt, Karl, Dr., 4690 Herne; Gude, Fritz, Dr.; Klimpel, Erwin;  
4680 Wanne-Eickel

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-PS 900 735

FR-PS 1 334 684

Deutsche Patentanmeldung

FR-PS 1 348 072

B 24 116 IV c 22 g (bekanntgemacht  
am 10. 11. 1955)

DT 1519376

## Patentanspruch:

Verwendung von Polyäthylenwachsen, die aus Oxidationsprodukten von Polyäthylen mit Molekulargewichten zwischen 500 und 6000 durch Teilverseifung mit Mischungen von Oxiden, Hydroxiden oder Salzen der Metalle der I Gruppe einschließlich des Ammoniums und der II. Gruppe des Periodensystems, wobei letztere durch die entsprechenden Verbindungen des Aluminiums ersetzt werden können, hergestellt worden sind, als Selbstglanzwachs in wäßrigen Überzugsdispersionen.

In den nicht zum Stand der Technik gehörenden deutschen Offenlegungsschriften 1 645 411 und 1 645 415 "Verfahren zur Herstellung von Wachsen" wird die Herstellung von Wachsen aus Polyäthylenoxiden durch Teilverseifung mit Verbindungen von Metallen der I. und II. Gruppe des Periodischen Systems beschrieben. An Stelle von Metallen der I. Gruppe kann man auch Ammonium und für die Metalle der II. Gruppe ebenfalls Aluminium einsetzen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man derartige Polyäthylenwächse, die aus Oxidationsprodukten von Polyäthylen mit Molekulargewichten zwischen 500 und 6000 durch Teilverseifung mit Mischungen von Oxiden, Hydroxiden oder Salzen der Metalle der I. Gruppe einschließlich des Ammoniums und der II. Gruppe des Periodensystems, wobei letztere durch die entsprechenden Verbindungen des Aluminiums ersetzt werden können, hergestellt worden sind, auch als Selbstglanzwachs in wäßrigen Überzugsdispersionen mit hervorragenden Eigenschaften verwenden kann.

Es sind durch die bekanntgemachte deutsche Patentanmeldung B 24166 IVc-22g mit SO<sub>2</sub> und Sauerstoff unter der Einwirkung von Licht bis zur Erreichung einer bestimmten Säurezahl behandelte und nach der Behandlung emulgierbare Fischer-Tropsch-Paraffine und deren Eignung für Möbelfußboden- und Lederpflegemittel bekannt.

In der französischen Patentschrift 1 334 684 werden im Wasser emulgierende Wachse beschrieben, die durch Oxydation von relativ niedermolekularen, thermisch abgebauten nicht emulgierbaren und nicht sauren Polyäthylenen bis zu einer bestimmten Säurezahl hergestellt worden sind.

Auch in der französischen Patentschrift 1 348 072 werden Produkte beschrieben, die in Behandlung usw. weitgehend dem vorgenannten entsprechen, jedoch mit dem Unterschied, daß die Oxydation verwendeten Polyolefine ein höheres Molekulargewicht besitzen und nicht durch thermischen Abbau entstanden sind.

In allen diesen drei Fällen entstehen Oxidate mit erheblicher Acidität, die nur ionogen emulgierbar sind, eine Eigenschaft, die nicht unbedingt erwünscht ist.

Bei dieser Sachlage ist es anwendungstechnisch in-

teressant, daß die vorherbeschriebenen teilverseiften Oxidate von Polyäthylenoxiden nicht-ionogen emulgierbar sind und gleichzeitig hervorragende Selbstglanzwachseigenschaften neben anderen nicht unerheblichen Vorteilen besitzen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Selbstglanzdispersionen wird das gesamte Wasser unter Rühren in möglichst kurzer Zeit — das sind maximal 30 Minuten — den Wachsseifen zugesetzt. Man beginnt beispielsweise mit der Zugabe des Wassers (Temperatur 80 bis 130° C, vorzugsweise 90 bis 110° C) zu der Schmelze mit einer Temperatur von 100 bis 120° C, bevorzugt 102 bis 110° C, und läßt die Temperatur langsam bis auf 100 bis 80° C, bevorzugt 99 bis 90° C, gegen Ende der Wasserzugabe abfallen. Wird das Wasser bei Temperaturen über 100° C zugegeben, muß natürlich unter Druck gearbeitet werden. Die Viskosität der Endprodukte kann durch verschiedene Maßnahmen beeinflusst werden. So ist beispielsweise eine Erhöhung durch langsamere Zudosierung des Wassers, Anheben der Emulgatoranteile, niedrigere Temperatur der Wachs-schmelze bei der Emulgierung und schlechtere Rohreffekte feststellbar. Man kann selbst 50 bis 60% ige, gut fließfähige und haltbare wässrige Dispersionen auf diese Weise herstellen. Selbstverständlich können die geeigneten und handelsüblichen Netzmittel, wie Phosphorsäureester, der Emulsion zugesetzt werden. Soll jedoch die Dispersion längere Zeit gelagert werden, so empfiehlt sich die Zugabe der üblichen fungiziden Stoffe. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur ist die Dispersion unmittelbar verwendungsfähig. Sie kann beispielsweise mit trocknenden Ölen und oder mit metallischen oder nichtmetallischen Pigmenten durch Linarbeiten versetzt werden. Der Polyäthylen-festkörper ergibt nach Auftrocknen eine sehr gute, gegenüber anderen Grundlagen weitgehend wasserfeste Grundierung bei Abstrichen. Oft ist ein zweiter Anstrich entbehrlich. Die hochprozentige Wachsdispersion kann auch unmittelbar als Oberflächenschutz für Metalle, aber auch für Lacke Verwendung finden. Die Herstellung hochkonzentrierter Wischwachse bei Verwendung der üblichen Netzmittel macht eine erheblich höhere Konzentrierung möglich (anwendbar beispielsweise für Fußböden und als Autoshampoo). Die Selbstglanzwachsdispersion kann auch unmittelbar auf Leder (Schuhe) aufgestrichen werden und hinterläßt einen hervorragenden Selbstglanz.

Es ist ebenfalls möglich, die erfindungsgemäße 50% ige Dispersion mit Wasser von etwa Zimmertemperatur auf jede gewünschte Konzentration zu verdünnen, um die erhaltene Suspension beispielsweise als Selbstglanz- oder als Wischwachs einzusetzen. Der Glanz und die Eigenschaften des auf dem Boden entstehenden Filmes sind hervorragend. Der Vorteil dieser hochprozentigen gegenüber geringerprozentigen Dispersionen besteht bei dieser Anwendung darin, daß Lagerraum und Ausgaben für den Transport eingespart werden können.

Selbstverständlich kann man dieser etwa 50% igen Dispersion andere Kunststoffdispersionen oder Pigmente zusetzen. So ist es beispielsweise möglich, Kunststoffdispersionen auf Acryl- oder Polystyrol-Basis zuzumischen, wenn besondere Effekte erzielt werden sollen. Zur Erhöhung der Frostbeständigkeit können 1 bis 10% ein- oder mehrwertige Alkohole zugesetzt werden. Bei Lagerung unterhalb 5° C

wird dann die 50%ige Dispersion zwar fest, doch bildet sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur die ursprüngliche Dispersion mit etwa den gleichen physikalischen Eigenschaften zurück.

Es ist nicht bekannt und nirgendwo beschrieben, daß es möglich ist, derartig hochprozentige Wachs-Dispersionen gemäß dieser Erfindung herzustellen.

#### Beispiel 1

Ein Polyäthylenparaffin, hergestellt nach dem Ziegler-Verfahren mit dem Molgewicht von etwa 1200 wurde bei 140 °C unter Zugabe von Zn-Stearat als Katalysator mit Luft bis zur Säurezahl 38 oxidiert. Dabei stellte sich eine Verseifungszahl von 80 ein. Man neutralisierte mit in Wasser aufgeschlämmtem Calciumhydroxid bei 130 °C bis zur Säurezahl 28 und setzte nun durch Zugabe von 30%iger Natronlauge die Säurezahl bis auf 18 herab. Eine auf diese Weise hergestellte Wachsseife wurde folgendermaßen zu einer hochprozentigen wäßrigen Dispersion verarbeitet.

12,5 kg Wachs und 1,4 kg nicht-ionogener Emulgator (Polyäthylenoxid) wurden bei 120 °C geschmolzen. Nach Senken der Temperatur der Schmelze auf 105 °C wurden unter wirksamem Rühren innerhalb von 7 Minuten 14,2 l Wasser von 98 °C eingepumpt. Die Temperatur der Dispersion fiel während dieses Vorganges bis auf 96 °C ab. Anschließend wurde die Emulsion mittels Wasserkühlung schnell kalterührt. Die Viskosität wurde im Ford-Becher (Durchmesser der Düse 8 mm) gemessen und lag bei 20 Sekunden.

#### Beispiel 2

12,5 kg Wachs, hergestellt wie im Beispiel 1, wurden zusammen mit 1,0 kg Polyäthylenoxid als Emulgator bei 120 °C geschmolzen. Nach Abkühlung auf 110 °C wurde mit 0,1 kg Morpholin versetzt. Die Temperatureinführung und die Zudosierung für 14,2 l Wasser erfolgte wie im Beispiel 1. Die Emulsion wurde anschließend ebenfalls unter Wasserkühlung gerührt. Bei etwa 70 °C gab man als Netzmittel 0,2 kg Phosphorsäure-äthylester zu. Die Messung der Viskosität erfolgte im Ford-Becher (Durchmesser der Düse 8 mm). Sie betrug 12 Sekunden.

#### Beispiel 3

625 g Polyäthylenwachsseife, hergestellt wie im Beispiel 1, und 88 g nicht-ionogener Emulgator auf Basis Polyäthylenoxid wurden bei 110 bis 115 °C geschmolzen und gut durchgerührt. Diese Wachs-Emulgatormischung wurde in 710 g Wasser, das 28 ml Glykol enthält und auf 97 bis 99 °C erwärmt war, unter gutem Rühren eingegeben. Durch Kühlen mit Wasser wurde die Dispersion schnell auf Zimmertemperatur gebracht. Zur besseren Netzwirkung wurden bei 80 °C 10 g Phosphorsäure-äthylester zugesetzt.

Die Durchlaufzeit im Ford-Becher (Düse 8 mm) betrug 24 Sekunden.

#### Beispiel 4

Ein Polyäthylen-Paraffin, hergestellt durch Polymerisation von Äthylen mit Peroxid, mit dem Molgewicht von etwa 2500 wurde bei 140 °C mit Sauerstoff unter Zusatz von 0,5% Zn-Stearat bis zur Säurezahl 39 oxidiert, dann mit 0,7% Calciumhydroxid und 0,8% Natriumhydroxid in Wasser bei etwa 120 °C umgesetzt und anschließend die gleiche Temperatur so lange gehalten, bis das Wasser verdampft war.

24 g dieser Seife schmolz man mit 3,3 g Polyäthylenoxid als Emulgator bei 120 °C zusammen und verfuhr sinngemäß weiter wie unter 1 beschrieben.

Die entstandene etwa 50%ige Dispersion hatte im Ford-Becher (Durchmesser der Düse 8 mm) eine Durchlaufzeit von etwa 100 Sekunden.

#### Beispiel 5

200 g eines nach dem Phillips-Verfahren hergestellten marktgängigen Polyäthylens mit einem Molgewicht von 62000 wurde in 100 cm<sup>3</sup> Benzin mit 5% Raney-Nickel bei 320 °C und 60 atm. Wasserstoff in einem 2 l Autoklaven während 7 Stunden abgebaut. Es entstand dabei ein Paraffin, das ein Molgewicht von etwa 1500 und eine Härte nach Richardson (PZ) von 6,8 hatte.

Durch Extraktion mit Benzin in der Kälte innerhalb von 2 Stunden konnten weiche Anteile aus dem Paraffin entfernt werden. Die PZ lag nun bei 2,0.

Dieses Paraffin wurde bei 140 °C unter Zugabe von Zn-Stearat als Katalysator mit Luft bis zu einer Säurezahl von 40 oxidiert. Dabei stellte sich eine Verseifungszahl von 86 ein.

Die Verseifung und die Bildung der Emulsion wurde, wie unter 1 beschrieben, durchgeführt.

Die Durchlaufzeit der 48%igen Dispersion im Ford-Becher (8 mm Düse) lag bei 30 Sekunden.

#### Beispiel 6

In analoger Weise, wie unter 5 beschrieben, wurde mit einem Polyäthylen (Molgewicht etwa 63000), das nach der Arbeitsweise der Standard Oil of Indiana hergestellt worden war, verfahren.

Die Durchlaufzeit der daraus hergestellten 50%igen Dispersion im Ford-Becher (Düse 8 mm) betrug 26 Sekunden.

#### Beispiel 7

Ein im Handel erhältliches, durch thermischen Abbau von Polyäthylen entstandenes Paraffin hatte ein Molgewicht von etwa 2000 und eine Härte nach Richardson (PZ) von 5,0. Durch Extraktion mit Benzin in der Kälte während 2 Stunden erreichte man eine PZ von 3,2.

Dieses Paraffin wurde, wie unter 5 beschrieben, verarbeitet. Die daraus hergestellte, etwa 50%ige Dispersion zeigte eine Durchlaufzeit im Ford-Becher (8 mm Düse) von 22 Sekunden.